

訂 正 ア リ

銅貼積層板用銅材料の製造法

特 願 昭 35—33591
出 願 日 昭 35. 8. 1
抗 審 昭 37—744
発 明 者 北野浩三郎
日光市清滝丹勢町 610
同 細田喜六郎
横浜市港北区下田町 1108
同 近藤利雄
東京都中野区向台町 5
同 中津川広司
東京都目黒区宮前町 162
同 並木勇
東京都足立区興野町 28
同 平山利治
東京都渋谷区幡ヶ谷本町 2 の 282
出 願 人 古河電気工業株式会社
東京都千代田区丸の内 2 の 14
代 表 者 植松清
代 理 人 弁理士 永留松男 外 1 名

図面の簡単な説明

図面は電解電流密度と析出する銅結晶との関係を示すものである。

発明の詳細な説明

本発明は銅材料の表面に微細な円柱状独立突起からなる銅のヤケ鍍金を全面に施すように、2価の銅イオンを含む酸性銅電鍍浴を用い、該銅材料を陰極として、該電鍍浴の限界電流密度以上の電流を流して、銅材料を処理することとを特徴とする銅貼積層板用銅材料の製造法である。

従来銅材料の表面に直接有機物質を接着せんとする場合、これら両材料はその物理的及び化学的性質が相違するために接着剤等を用いて両者を接合せしめても両者間の剝離抗力は極めて劣弱であつた。

本発明はかかる点に着目し、銅材料の表面に銅を電気化学的に析出させて粗面化することにより、かかる欠点を改善しようと試みてなされたものである。

一般に銅を電解析出せしめる時の浴電圧、即ち電流密度と析出する銅結晶との関係について、図を用いて説明すれば後記のようなことが知られている。

(A) 即ち或る条件の電鍍浴を用いて電鍍する際その浴電圧が極めて低いときは析出しなしか、或は析出しても緻密につかない。

(B) 浴電圧をAよりも高くして行くと第1図に示す如く下地1に析出する銅2の析出層表面は平坦で金属色を呈し、析出層の結晶粒形は多角形状になり、更に高めて行く

とその結晶粒は細かくなる。

(C) 浴電圧をBより更に高くすると第2図に示す如く、下地1に析出する銅2の析出層表面はやや粗面で、金属色を呈し、結晶粒形は電流の方向に歪んで発達した柱状組織或は更に細長い繊維状組織となる。

(D) 浴電圧をCより更に高くすると第3図に結晶粒の模型図を示す如く、下地1上に析出する銅2の析出層表面は粗面となり、暗赤色の金属光沢のないものとなり、通常鍍金のヤケと称されている前記Cと鍍金のヤケとの間には電気化学的な電解現象の点においても得られる面の表面外観の点に於ても明白な境界が見られ、この良電鍍が得られるのと、得られないのとの境界になる電流密度をその電鍍浴の限界(又は臨界)電流密度と呼んでいる。従来このように鍍金がヤケた場合は使いものにならないので、一括して鍍金のヤケによる不良としてその詳細な検討が行なわれることなく専らこれを避ける努力だけがなされ一般には何らその利用法が考えられていなかった。

本発明は有機物質と接着させる銅材料の表面に接着力を大ならしめる粗面を設けるため、前述のDの条件がその析出層表面が粗面状になると言う点に着目し、数多くの実験を重ねて検討した結果、2価の銅イオンを含む酸性銅電鍍浴を用い銅材料を陰極とし、該電鍍浴の限界電流密度以上の電流を流して、該銅材料の表面に銅のヤケ鍍金を施して得た表面に微細な円柱状独立突起を一面に有し、あたかも金属銅よりなるピロード状表面となされた銅材料が接着剤を介して又は介さずして、有機物質表面を持つ基板と密着させて銅貼積層板を作製したところ、銅材料と基板との剝離抗力が極めて大きく、且該銅貼積層板を印刷配線用として模様の食刻を行つたとき貼付した銅材料と共に該析出突起部も容易に且完全に容解除去され何等使用時に於て絶縁性の低下等の障害を残さないものであることを見出した。

銅材料表面に有機物質との接着力を増大せしめる前述の如き、形状の銅の析出物を電鍍させるヤケ鍍金処理は、酸性硫酸銅、酸性硼弗化銅の如き2価の銅イオンを含む酸性銅電鍍浴を用い、銅濃度、浴温、浴電圧、電流密度、処理時間等の電解要因を選択することが極めて重要なことである。尚本発明に於て銅材料の表面に析出する銅のヤケ鍍金の外形々状を限定した理由は、ヤケ鍍金処理の電解要因の選択いかんによつては、銅の析出物の状態が突起の生起が低すぎたり、先太の形状のもの又は海绵状或は銅粉化したもの等になりこれらの形状のものを用いても本発明で挙げ得た如き優れた剝離抗力を有する接着が得られないためである。

次に本発明の実施例及び比較例を示す。

実施例 1

厚さ約0.10mmの圧延銅箔の片面に、 Cu^{++} (硫酸銅にて)25.2g/l、 H_2SO_4 75g/l、膠3.5mg/lの組成の液を電鍍浴として用い、液温52℃に於て浴電圧1.0V、電流密度

7.2A/dm²の条件にて、90秒間ヤケ鍍金処理を施したのち、これを水洗、乾燥して接着用銅箔を得た。

しかして得た処理銅箔の表面状態を顕微鏡で観察した処、約6μの径で長さ14μ程度の円柱状の独立突起が全面に生成していた。

次に該処理銅箔面に、ポリビニルアセタール—フェノール樹脂—エポキシ樹脂からなる三元系接着剤を塗布し、乾燥、焼付して接着剤付銅箔となし、これをエポキシ系樹脂含浸紙からなる積層板と重ね合せ、加熱加圧処理を施して銅貼積層板を製造した。

実施例 2

厚さ約0.04mmの電解銅箔の片面に、Cu⁺⁺(硫酸銅にて)25.2g/l、H₂SO₄75g/l、膠3.5mg/lの組成の液を電鍍浴として用い、液温52℃にて、浴電圧0.9V、電流密度6.0A/dm²の条件にて4分間ヤケ鍍金を施したのち、これを水洗、乾燥して接着用銅箔を得た。

しかして得た処理銅箔の表面状態を観察した処、約8μの径で長さ20μ程度の円柱状の独立突起が全面に生成していた。

しかして得た処理銅箔を用いて実施例1と同様にして銅貼積層板を製造した。

実施例 3

厚さ約0.10mmの圧延銅箔の片面に、Cu⁺⁺(硫酸銅にて)25.2g/l、H₂SO₄100g/l、膠2mg/lの組成の液を電鍍浴として用い、液温40℃に於て浴電圧0.8V、電流密度3.0A/dm²の条件に於て3分間ヤケ鍍金を施したのち、これを水洗乾燥して接着用銅箔を得た。

しかして得た処理銅箔の表面状態を観察した処、約8μの径で長さ12μ程度の円柱状の独立突起が全面に生成していた。かくして得た処理銅箔を用いて実施例1と同様にして銅貼積層板を製造した。

実施例 4

厚さ約0.04mmの電解銅箔の片面にCu⁺⁺(硫酸銅にて)25.2g/l、H₂SO₄75g/l、膠3.5mg/lの組成の液を電鍍浴

として用い、液温52℃に於て浴電圧0.9V、電流密度6.0A/dm²の条件にて4分間ヤケ鍍金を施したのち、これを水洗、乾燥して接着用銅箔を得た。

かくして得た処理銅箔の表面状態を観察した処、約12μの径で長さ25μ程度の円柱状の独立突起が全面に生成していた。

しかして得た処理銅箔を接着剤を介せずにエポキシ系樹脂含浸紙からなる積層板と重ね合せ加熱加圧処理を施して銅貼積層板を製造した。

以上実施例1～4にて製造した銅貼積層板について銅箔と基板との剝離抗力を測定した結果第1表の如き値が得られた。

尚従来の無処理の電解銅箔及び圧延銅箔を用いて実施例1と同様にして銅貼積層板を製造して銅箔と基板との剝離抗力を測定した。

結果を第1表に併記する。

第 1 表
剝離抗力(kg/cm)

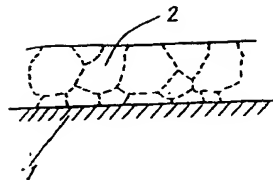
銅箔の種類	本 発 明 法 品	従来法品
圧延銅箔	1.6(実施例1)	0.2
電解 ≧	2.4(≧ 2)	0.7
圧延 ≧	1.5(≧ 3)	0.2
電解 ≧	2.3(≧ 4)	0.6

尚本発明の銅貼積層板用銅材料の製造方法を、銅及び銅合金材料からなる線、或は押出型材等にも応用すればこれらの表面に有機物質を極めて強力に密着させることができるものである。

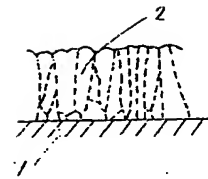
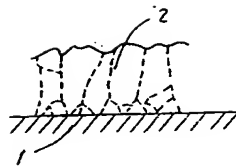
特許請求の範囲

1 銅材料の表面に微細な円柱状独立突起からなる銅のヤケ鍍金を全面に施すように、2価の銅イオンを含む酸性銅電鍍浴を用い、該銅材料を陰極として該電鍍浴の限界電流密度以上の電流を流して銅材料を処理することを特徴とする銅貼積層板用銅材料の製造法。

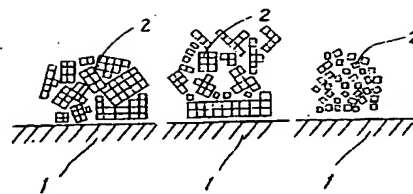
第1図



第2図



第3図



昭 49 1.30 発行

第4部門(1)

特許公報の訂正

(昭和49年1月30日発行)

昭和40年7月19日発行の特許公報40-1516の中特許出願公告昭40-15327号は誤載のため別紙公報をもつて訂正する。

尚本訂正公報発行後2ヶ月間は異議申立期間経過後であつても意見申立書の提出を受けける。

公告日は、昭和40年7月19日とする。従つて仮保護の権利の発生日・権利の存続期間の起算日は最初の公報掲載日となる。

⑤ Int.-Cl.

⑥ 日本分類
12 A 231.7

⑩ 日本国特許庁

⑪ 特許出願公告

特 許 公 報

昭40-15327

⑭ 公告 昭和40年(1965)7月19日

発明の数 1

(全2頁)

1

⑫ 接着用銅材料の表面処理法

①特 願 昭35-33591
②出 願 昭35(1961)8月1日
抗 審 昭37-744
③発 明 者 北野浩三郎
日光市清滝丹勢町610
同 細田喜六郎
横浜市港北区下田町1108
同 近藤利雄
東京都中野区向台町5
同 中津川広司
東京都目黒区宮前町162
同 並木勇
東京都足立区興野町28
同 平山利治
東京都渋谷区幡ヶ谷本町2の
282
④出 願 人 古河電気工業株式会社
東京都千代田区丸の内2の14
代 表 者 植松清
④代 理 人 弁理士 永田松男 外1名

発明の詳細な説明

銅材料の表面に銅のヤケ鍍金を施した後該面に
接着剤を使用し、又は使用せずして合成樹脂含浸
紙又は布からなる積層板を密着せしめることを特
徴とする銅貼積層板の製造法に係り、従来銅及び
銅合金の材料面に直接有機物質を接着せんとする
場合之等両材料はその物理的及び化学的性質が相
違するため両者間の剝離抗力は極めて劣弱であ
つた。本発明はかかる欠陥を改善することを目的
とするものである。

一般に銅を電解析出せしめるときは浴電圧即ち
電流密度と析出する結晶との関係は大体次の様に
分類される。

A 浴電圧が極めて低いときは析出しないか或は

2

析出しても緻密につかない。

B 浴電圧を高くしていくと析出する結晶は多角
形になり、更に高めると結晶粒は細くなる。

C 浴電圧を更に高くすると析出する結晶は電流
5 の方向に歪んで発達した柱状組織或は更に細長
い繊維状組織になる。

D 浴電圧を更に高くすると析出する結晶は粗雑
な樹枝状のものとなり或はまた暗赤色の粗雑な
金属光沢のない析出層となる。該析出層は一般
10 には値打のない鍍金層であり通常ヤケ鍍金と称
されているものである。

本発明は圧延銅板、電解銅板、線、押出型材
及びその他の銅並に銅合金材料の表面に上記D
の条件によりヤケ鍍金を施すことにより電気的
及び機械的に性能のすぐれた本体と有機物質例
15 えば合成樹脂、ゴム等と密着性の優れた表面と
を兼ね備えた銅及び銅合金材料を得たものであ
る。

次に本発明の実施例を示す。

20 実施例 (1)

厚み約0.10mmの圧延銅箔の片面にCuSO₄、
25.2g/l H₂SO₄ 7.5g/l、膠3.5mg/l
の組成を有し、液温52℃に於て浴電圧1.0ボ
ルト、電流密度7.2A/dm²の条件に於て90秒間
ヤケ鍍金を行つた後、該銅箔を水洗、乾燥して接
着用銅箔とし、該銅箔面にポリビニルアセター
フエノール樹脂-エポキシ樹脂からなる三元性接
着剤を塗布、乾燥、焼付してなる接着剤付銅箔と
エポキシ樹脂系含浸紙とを重ね合せ、加熱加圧し
て銅貼積層板を得た

30 実施例 (2)

厚み約0.04mmの電解銅箔の片面にCuSO₄
25.2g/l H₂SO₄ 7.5g/l 膠3.5mg/lの組成を
有し、液温52℃に於て浴電圧0.9ボルト、電流密度
6.0A/dm²の条件に於て4分間ヤケ鍍金を行つ
た後、該銅箔を水洗、乾燥して接着用銅箔とし、
該銅箔面にポリビニルアセターフエノール樹

(2)

特公 昭 40-15327

3

4

第 1 表

剝離抗力 (kg)

脂-エポキシ樹脂からなる三元性接着剤を塗布、乾燥、焼付してなる接着剤付銅箔とエポキシ樹脂系含浸紙とを重ね合せ、加熱加圧して銅貼積層板を得た。

実施例 (3)

厚み約 0.10 mm の圧延銅箔の片面に CuSO_4 25.2 g/l、 H_2SO_4 100 g/l、膠 2 mg/l の組成を有し、液温 40℃ に於て浴電圧 0.8 ボルト、電流密度 3.0 A/dm² の条件に於て 3 分間ヤケ鍍金を行つた後、該銅箔を水洗、乾燥して接着用銅箔とし、該銅箔面にポリビニルアセタール-フェノール樹脂-エポキシ樹脂からなる三元性接着剤を塗布、乾燥、焼付してなる接着剤付銅箔とエポキシ樹脂系含浸紙とを重ね合せ、加熱加圧して銅貼積層板を得た。

実施例 (4)

厚さ約 0.04 mm の電解銅箔の片面に CuSO_4 25.2 g/l、 H_2SO_4 75 g/l、膠 35 mg/l の組成を有し、液温 52℃ に於て浴電圧 0.9 ボルト、電流密度 6.0 A/dm² の条件に於て 4 分間ヤケ鍍金を行つた後、該銅箔を水洗、乾燥して接着用銅箔とし、該銅箔とエポキシ樹脂系含浸紙とを重ね合せ、加熱加圧して銅貼積層板を得た。

而して上記実施例(1)(2)(3)及び(4)による銅貼積層板の剝離抗力は第 1 表に示す通りである。

尚該表に於て従来の電解銅箔及び圧延銅箔を使用し上記実施例と同様な方法により得た銅貼積層板と本発明方法により得た銅貼積層板とをその性能を比較した。

銅箔の種類	本発明方法により得た製品	従来品
圧延銅箔	1.6 (実施例 1)	0.2
電解銅箔	2.4 (実施例 2)	0.7
圧延銅箔	1.5 (実施例 3)	0.2
電解銅箔	2.3 (実施例 4)	0.6

註 上表に於ける剝離試験法は 10 m/m 巾のものを 90° 方向に剝離した強度を示すものである。

上表より明らかなの如く本発明方法による接着用銅箔は従来の接着用銅箔に比して有機物質に対する密着性が良好であり、且つその方法も極めて簡単である等顕著な効果を有する。

尚本発明方法は銅材料のみにとどまらず銅合金材料に適用して銅材料と同様優れた性能を示した。

⑦特許請求の範囲

1 銅材料の表面に銅のヤケ鍍金を施した後該面に接着剤を使用し、又は使用せずして合成樹脂含浸紙又は布からなる積層板を密着せしめることを特徴とする銅貼積層板の製造法。

昭 49 3. 11 発行

特許公報の訂正

(昭和49年1月30日発行)

昭和40年7月19日発行の特許公報40-1516の中特許出願公告昭40-15327号は誤載のため別紙公報をもつて訂正する。

尙本訂正公報発行後2ヶ月間は異議申立期間経過後であつても意見申立書の提出を受けける。

公告日は、昭和40年7月19日とする。従つて仮保護の権利の発生日・権利の存続期間の起算日は最初の公報掲載日となる。

⑨ Int. Cl.

⑩ 日本分類

⑪ 日本国特許庁

⑫ 特許出願公告

12 A 231.7

昭40-15327

特 許 公 報

⑬ 公告 昭和40年(1965)7月19日

発明の数 1

(全2頁)

1

⑭ 接着用銅材料の表面処理法

⑮ 特 願 昭35-33591

⑯ 出 願 昭35(1961)8月1日

抗 審 昭37-744

⑰ 発 明 者 北野浩三郎

日光市清滝丹勢町610

同 細田喜六郎

横浜市港北区下田町110.8

同 近藤利雄

東京都中野区向台町5

同 中津川広司

東京都目黒区宮前町162

同 並木勇

東京都足立区興野町28

同 平山利治

東京都渋谷区幡ヶ谷本町2の

282

⑱ 出 願 人 古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2の14

代 表 者 植松清

⑲ 代 理 人 井理士 永田松男 外1名

発明の詳細な説明

銅材料の表面に銅のヤケ鍍金を施した後該面に 25
接着剤を使用し、又は使用せずして合成樹脂含浸
紙又は布からなる積層板を密着せしめることを特
徴とする銅貼積層板の製造法に係り、従来銅及び
銅合金の材料面に直接有機物質を接着せんとする
場合之等両材料はその物理的及び化学的性質が相 30
違つたために両者間の剝離抗力は極めて劣弱であ
つた。本発明はかかる欠陥を改善することを目的
とするものである。

一般に銅を電解析出せしめるときは浴電圧即ち
電流密度と析出する結晶との関係は大体次の様に 35
分類される。

A 浴電圧が極めて低いときは析出しないか或は

2

析出しても緻密につかない。

B 浴電圧を高くしていくと析出する結晶は多角
形になり、更に高めると結晶粒は細くなる。

C 浴電圧を更に高くすると析出する結晶は電流
5 の方向に歪んで発達した柱状組織或は更に細長
い線維状組織になる。

D 浴電圧を更に高くすると析出する結晶は粗雑
な樹枝状のものとなり或はまた暗赤色の粗雑な
金属光沢のない析出層となる。該析出層は一般
10 には値打のない鍍金層であり通常ヤケ鍍金と称
されているものである。

本発明は圧延銅板、電解銅板、線、押出型材
及びその他の銅並に銅合金材料の表面に上記D
の条件によりヤケ鍍金を施すことにより電氣的
及び機械的に性能のすぐれた本体と有機物質例
15 えば合成樹脂、ゴム等と密着性の優れた表面と
を兼ね備えた銅及び銅合金材料を得たものであ
る。

次に本発明の実施例を示す。

実施例 (1)

厚み約0.10mmの圧延銅箔の片面に CuSO_4 、
25.2g/l H_2SO_4 75g/l、膠3.5mg/l
の組成を有し、液温52℃に於て浴電圧1.0ボ
ルト、電流密度7.2A/dm²の条件に於て90秒間
ヤケ鍍金を行つた後、該銅箔を水洗、乾燥して接
着用銅箔とし、該銅箔面にポリビニルアセタール
フェノール樹脂-エポキシ樹脂からなる三元性接
着剤を塗布、乾燥、焼付してなる接着剤付銅箔と
エポキシ樹脂系含浸紙とを重ね合せ、加熱加圧し
て銅貼積層板を得た

実施例 (2)

厚み約0.04mmの電解銅箔の片面に CuSO_4
25.2g/l H_2SO_4 75g/l、膠3.5mg/lの組成を
有し、液温52℃に於て浴電圧0.9ボルト、電流密度
6.0A/dm²の条件に於て4分間ヤケ鍍金を行つ
た後、該銅箔を水洗、乾燥して接着用銅箔とし、
該銅箔面にポリビニルアセタールフェノール樹

3

脂-エポキシ樹脂からなる三元性接着剤を塗布、乾燥、焼付してなる接着剤付銅箔とエポキシ樹脂系含浸紙とを重ね合せ、加熱加圧して銅貼積層板を得た。

実施例 (3)

厚み約 0.1 0 mm の圧延銅箔の片面に CuSO_4 25.2 g/l、 H_2SO_4 100 g/l、膠 2 mg/l の組成を有し、液温 40℃ にてより浴電圧 0.8 ボルト、電流密度 3.0 A/dm² の条件に於て 3 分間ヤケ鍍金を行つた後、該銅箔を水洗、乾燥して接着用銅箔とし、該銅箔面にポリビニルアセタール-フェノール樹脂-エポキシ樹脂からなる三元性接着剤を塗布、乾燥、焼付してなる接着剤付銅箔とエポキシ樹脂系含浸紙とを重ね合せ、加熱加圧して銅貼積層板を得た。

実施例 (4)

厚さ約 0.0 4 mm の電解銅箔の片面に CuSO_4 25.2 g/l、 H_2SO_4 75 g/l、膠 35 mg/l の組成を有し、液温 52℃ にてより浴電圧 0.9 ボルト、電流密度 6.0 A/dm² の条件に於て 4 分間ヤケ鍍金を行つた後、該銅箔を水洗、乾燥して接着用銅箔とし、該銅箔とエポキシ樹脂系含浸紙とを重ね合せ、加熱加圧して銅貼積層板を得た。

而して上記実施例(1)(2)(3)及び(4)による銅貼積層板の剝離抗力は第 1 表に示す通りである。

尚該表に於て従来の電解銅箔及び圧延銅箔を使用し上記実施例と同様な方法により得た銅貼積層板と本発明方法により得た銅貼積層板と其の性能を比較した。

4

第 1 表

剝離抗力 (kg)

銅箔の種類	本発明方法により得た製品	従来品
圧延銅箔	1.6 (実施例 1)	0.2
電解銅箔	2.4 (実施例 2)	0.7
圧延銅箔	1.5 (実施例 3)	0.2
電解銅箔	2.3 (実施例 4)	0.6

註 上表に於ける剝離試験法は 10 m/m 巾のものを 90° 方向に剝離した強度を示すものである。

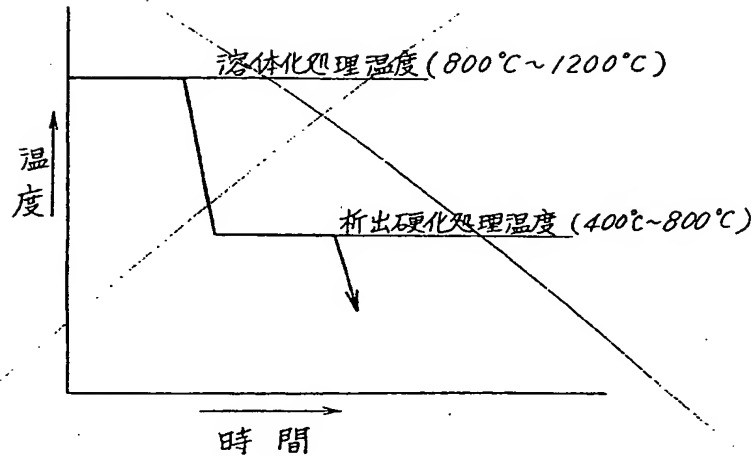
上表より明らかな如く本発明方法による接着用銅箔は従来の接着用銅箔に比して有機物質に対する密着性が良好であり、且つその方法も極めて簡単である等顕著な効果を有する。

尚本発明方法は銅材料のみにとどまらず銅合金材料に適用して銅材料と同様優れた性能を示した。

25 特許請求の範囲

1 銅材料の表面に銅のヤケ鍍金を施した後該面に接着剤を使用し、又は使用せずして合成樹脂含浸紙又は布からなる積層板を密着せしめることを特徴とする銅貼積層板の製造法。

第 2 b 図



と補正する。

昭和 35 年特許願第 33591 号 (特公昭 40-15327 号、^(審) 昭 37-744 号、昭 40. 7. 19 発行の特許公報 2-1516 号掲載) については特許法第 64 条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

特許第 1007829 号

Int. Cl.³
C 25 D 3/38識別記号 庁内整理番号
7602-4K

記

- 1 「発明の名称」の項を、「銅貼積層板の製造法」と補正する。
- 2 「発明の詳細な説明」を「本発明は銅材料の表面に銅のヤケ鍍金を施した後、該面に接着剤を使用し又は使用せずして合成樹脂含浸紙又は布からなる積層板を密着せしめることを特徴とする銅貼積層板の製造法に関するものである。

従来銅又は銅合金の材料面に直接有機物質を接着せんとする場合これら両材料はその物理的及び化学的性質が相違するために両者間の剝離抗力は極めて劣弱であつた。本発明はかかる欠陥を改善することを目的とするものである。

一般に銅を電解析出せしめるとき浴電圧即ち電流密度と析出する結晶との関係は大体次の様に分類される。

- A 浴電圧が極めて低いときは析出しないか或は析出しても緻密につかない。
- B 浴電圧を高くしていくと析出する結晶は多角形になり、更に高めると結晶粒は細くなる。
- C 浴電圧を更に高くすると析出する結晶は電流の方向に歪んで発達した柱状組織或は更に細長い繊維状組織になる。
- D 浴電圧を更に高くすると析出する結晶は粗雑な樹枝状のものとなり或はまた暗赤色の粗雑な金属光

(5)(1)

析のない析出層となる。この析出層は一般には値打のない鍍金層であり通常ヤケ鍍金と称されているものである。

前記B乃至Cは適正な浴電圧に基づき限界電流密度に近くない低い電流密度で電解析出せしめるもので、密晶性の金属銅層が得られ、この技術は銅の電解精練、銅の電鍍、銅の電鍍等に広く応用されている。また前記Dは、浴電圧が高くなつて限界電流密度以上の電流密度になると析出し始めるもので、鍍金業界では価値のない不良現象として専らこれを避けるための努力がなされている。

一方限界電流密度以上の或る電流密度で電解析出せしめる陰極表面に密着しない銅粉が析出するのでこの技術が電解銅粉の製造に應用されている。

本発明は銅貼積層板の銅又は銅合金材料と有機物質との接着力が極めて劣弱であるところからこれを向上せしめるべく種々検討した結果、鍍金業界で価値のない不良現象とされていた上記鍍金のヤケる電解析出条件で銅又は銅合金の材料面に銅のヤケ鍍金を施すことが、銅又は銅合金材料と有機物質との接着力を著しく強化するのに有効であることを知見してなされたもので、圧延銅箔、電解銅箔及びその他の銅又は銅合金材料の表面に上記Dの条件でヤケ鍍金を施すことにより電氣的及び機械的に性能のすぐれた銅又は銅合金材料本体と有機物質例えば合成樹脂、ゴム等との密着性に優れた銅貼積層板を得たものである。

本発明によれば、鍍金のヤケ現象を利用することにより銅又は銅合金材料と有機材料との剥離抗力を3〜5倍程度増大することができる。即ち銅又は銅合金材料の表面を陰極として該表面に電解浴の限界電流密度以上の鍍金のヤケの領域において、銅電着物を析出せしめると、銅電着物を析出せしめた面は有機物質に対して極めて良好な接着性を示すようになる。

しかして本発明のヤケ鍍金における電流密度は、電解浴中のイオン濃度、浴温、液の動きなどによつて定めればよいが、最適電流密度は長い処理時間の場合にはやや小さな電流密度、短い処理時間の場合にはやや大きな電流密度となる。ヤケの程度が不充分でヤケ鍍金を施した表面と有機物質との接着力が十分でない場合は、電流密度が最適値より小さいか又は処理時間が最適値より短い。また施したヤケ鍍金層自体が破損しやすい場合は、電流密度が最適値より大きい或は処理時間が最適値より長いのである。

従つて以下に示す実施例は本発明を具体的に示したもので、これによつて本発明は何ら限定されるものではない。

実施例 1

厚み約0.10mmの圧延銅箔の片面に CuSO_4 25.2g/l、 H_2SO_4 75g/l、膠3.5mg/lの組成を有し、液温52℃に於て浴電圧1.0ボルト、電流密度7.2A/dm²の条件に於て90秒間ヤケ鍍金を行つた後、該銅箔を水洗、乾燥して接着用銅箔とし、該銅箔面にポリビニルアセタール、フェノール樹脂—エポキシ樹脂からなる三元性接着剤を塗布、乾燥、焼付してなる接着剤付銅箔とエポキシ樹脂系含浸紙とを重ね合せ、加熱加圧して銅貼積層板を得た。

実施例 2

厚み約0.04mmの電解銅箔の片面に CuSO_4 25.2g/l、 H_2SO_4 75g/l、膠3.5mg/lの組成を有し、液温52℃に於て浴電圧0.9ボルト、電流密度6.0A/dm²の条件に於て4分間ヤケ鍍金を行つた後、該銅箔を水洗、乾燥して接着用銅箔とし、該銅箔面にポリビニルアセタール—フェノール樹脂—エポキシ樹脂からなる三元性接着剤を塗布、乾燥、焼付してなる接着剤付銅箔とエポキシ樹脂系含浸紙とを重ね合せ、加熱加圧して銅貼積層板を得た。

実施例 3

厚み約0.10mmの圧延銅箔の片面に CuSO_4 25.2g/l、 H_2SO_4 100g/l、膠2mg/lの組成を有し、液温40℃により浴電圧0.8ボルト、電流密度3.0A/dm²の条件に於て3分間ヤケ鍍金を行つた後、該銅箔を水洗、乾燥して接着用銅箔とし、該銅箔面にポリビニルアセタール—フェノール樹脂—エポキシ樹脂からなる三元性接着剤を塗布、乾燥、焼付してなる接着剤付銅箔とエポキシ樹脂系含浸紙とを重ね合せ、加熱加圧して銅貼積層板を得た。

実施例 4

厚さ約0.04mmの電解銅箔の片面に CuSO_4 25.2g/l、 H_2SO_4 75g/l、膠3.5mg/lの組

成を有し、液温 52℃ に於て浴電圧 0.9 ボルト、電流密度 6.0 A/dm² の条件に於て 4 分間ヤケ鍍金を行つた後、該銅箔を水洗、乾燥して接着用銅箔とし、該銅箔とエポキシ樹脂系含浸紙とを重ね合せ、加熱加圧して銅貼積層板を得た。

而して上記実施例 1、2、3 及び 4 による銅貼積層板の剝離抗力は第 1 表に示す通りである。

尚該表に於て従来の電解銅箔及び圧延銅箔を使用し上記実施例と同様な方法により得た銅箔積層板と本発明方法により得た銅貼積層板とその性能を比較した。

第 1 表
剝離抗力 (kg)

銅箔の種類	本発明方法により得た製品	従来品
圧延銅箔	1.6 (実施例 1)	0.2
電解銅箔	2.4 (実施例 2)	0.7
圧延銅箔	1.5 (実施例 3)	0.2
電解銅箔	2.3 (実施例 4)	0.6

註 上表に於ける剝離試験法は 10%巾のものを
90° 方向に剝離した強度を示すものである。

上表より明らかな如く本発明方法による接着用銅箔は従来の接着用銅箔に比して有機物質に対する密着性が良好であり、且つその方法も極めて簡単である等顕著な効果を有する。

尚本発明方法は銅材料のみにとどまらず銅合金材料に適用して銅材料と同様優れた性能を示した。」と補正する。

3 「特許請求の範囲」の項を「1 銅材料の表面に銅のヤケ鍍金を施した後、該面に接着剤を使用し又は使用せずして合成樹脂含浸紙又は布からなる積層板を密着せしめることを特徴とする銅貼積層板の製造法。」と補正する。